

10



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Publication number:

0 217 143
A2

12

EUROPEAN PATENT APPLICATION

21 Application number: 86111963.4

51 Int. Cl. 4: B01J 39/02, B01J 39/16

22 Date of filing: 29.08.86

30 Priority: 30.08.85 PL 255191

43 Date of publication of application:
08.04.87 Bulletin 87/15

24 Designated Contracting States:
DE FR GB IT SE

71 Applicant: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16
Warschau(PL)

72 Inventor: Narbutt, Jerzy
ul. Pazinskiego 1c/11
Warszawa, ul(PL)
Inventor: Bartos, Barbara
ul. Hauke Bosaka 4/2
Warszawa, ul(PL)
Inventor: Bilewicz, Aleksander
ul. Krochmalna 3/1107
Warszawa, ul(PL)
Inventor: Szegłowski, Zdzisław
ul. Bronowicka 52/7
Krakow(PL)

74 Representative: Ettle, Werner, Dipl.-Ing. et al
Hoffmann, Ettle & Partner Patentanwälte
Arabellastrasse 4
D-8000 München 81(DE)

54 Method of obtaining composite ion exchangers.

57 This invention relates to a method of obtaining composite ion exchangers by implanting active inorganic sorbents into a matrix of an organic carrier. The inorganic sorbents are ferrocynides of various metals, hydrated antimony pentoxide, zirconium or titanium phosphates, and natural or synthetic zeolites. The matrix of the composite sorbents is a resin formed from formaldehyde cross-linked sulphonated phenols. Powdered inorganic sorbent is added to the reaction mixture in the process of polycondensation of the matrix. The main advantages of the obtained composite sorbents are improved mechanical stability and the spherical shape of the sorbent beads, decreased solubility of the inorganic component in water, and relatively fast kinetics of the ion exchange process.

EP 0 217 143 A2

METHOD OF OBTAINING COMPOSITE ION EXCHANGERS

This invention relates to a method of obtaining composite ion exchangers which are formed as a result of implanting inorganic sorbents or ion exchangers of specific sorptive properties into a polycondensation matrix of an organic carrier.

Numerous inorganic sorbents and ion exchangers are strongly selective in relation to some metal ions. For example, ferrocyanides of bivalent metals efficiently sorb cesium ions, while hydrated oxide of pentavalent antimony selectively sorbs sodium ions from acidic solutions. Ferrocyanide sorbents are widely applicable for purifying liquid radioactive wastes from ^{137}Cs (V. Vesely, V. Pekarek, Talanta, 19, 1972, 1245). Hydrated antimony pentoxide is frequently used in neutron activation analysis to remove ^{24}Na from activated samples of biological materials (A.K. De, A.K. Sen, Sep. Sci. Techn., 13, 1978, 517).

However, the inorganic sorbents have some disadvantageous properties, undesirable in practice, such as poor mechanical stability, irregular shape of the sorbent grains, relatively high solubility in water, slow kinetics of the ion exchange process, as well as rather high density - (C.B. Amphlett, "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1964).

Several methods are known to modify some properties of the inorganic sorbents, wherein the sorbents are transformed into composite materials. For instance, some inorganic sorbents are deposited on carriers such as anion-exchange resins - (K. Watari, K. Imai, M. Izawa, J. Nucl. Sci. Technol., 4, 1967, 190) or inorganic sorbents (R. Galetka, C. Konecny, Radiochem. Radioanal. Letters, 12, 1972, 325). Other composite sorbents are obtained by processing powdered inorganic sorbents with various polymers dissolved in organic solvents, followed by evaporation of the solvent (J. Stejskal et al, J. Radioanal. Chem., 21, 1974, 371). It is in this way that composite ferrocyanide sorbents (S.U. Pat., 1,012,969, Apr. 23, 1983) as well as composite aluminosilicate sorbents (US Pat. 4,316,819, Feb. 23, 1982) were obtained in order to improve stability and to decrease solubility in water of the inorganic filler. However, the above mentioned methods are not always efficient in producing the composite sorbents of required physico-chemical properties.

Another method allows to obtain the composite sorbents in the form of spherical beads by adding some metal salts or oxides to the reaction mixture in the polycondensation process of phenols and aldehydes, followed by processing the obtained product with aqueous solutions of alkalia, which transforms the implanted salts or oxides into active

inorganic sorbents (Jap. Pat. 5,969, 151, Apr. 19, 1984). There is still another way to obtain composite sorbents of hydrated titanium, zirconium, or stannic oxide in organic matrices, based on curing a mixture consisting of one of the given metal oxides and an epoxy, unsaturated polyester or polyurethane resin (US Pat. 4,362,626, Dec. 7, 1982). Large but still limited number of the composite sorbents can be obtained using the above methods.

It is the object of this invention to obtain the composite sorbents by introducing powdered active inorganic sorbents into the reaction mixture in the process of synthesis of the matrix of the composite sorbent. As the inorganic sorbents we understand ferrocyanides containing at least one of the following metals: cobalt, iron, nickel, copper, manganese, zinc, titanium, cadmium, zirconium, chromium, vanadium, lead, molybdenum, calcium and magnesium. The following compounds also belong to the said inorganic sorbents: hydrated antimony pentoxide, zirconium or titanium phosphates, and natural or synthetic zeolites. The matrix of the composite sorbents is a resin formed from phenol or its derivatives cross-linked with an aldehyde, advantageously by formaldehyde.

Ground inorganic sorbent of linear dimensions of grains not exceeding 1 mm, desirably below 0.03 mm, is added to one of the substrates or to the reaction mixture in the process of synthesis of the matrix. The synthesis is the process of polycondensation of a compound selected from the phenol group with an aldehyde in the presence of a mineral acid, preferably H_2SO_4 , as a catalyst, advantageously the polycondensation of sulphonated phenol with formaldehyde.

The composite ion exchangers obtained by the method of the invention contain the inorganic sorbent in the quantity of 1 to 80 mass % of the composite ion exchanger. The said composite ion exchangers are characterized by improved, high mechanical resistance, decreased solubility of an inorganic component in water and not too high density. Hard spherical beads of the composite sorbent of the required granulation are obtained when the process of synthesis is carried out by the method of pearl polycondensation. Powdering and dispersing of the inorganic sorbent in the material of the matrix, the presence of hydrophilic functional groups, as well as the cross-linked structure of the said material cause advantageous effects on the kinetics of the ion exchange on the said composite ion exchangers.

EXAMPLE 1

Manufacturing of the composite ion exchanger with titanium ferrocyanide.

25 grams of molten phenol are added to 33 grams of concentrated sulphuric acid and the sulphonation of phenol is carried out at the temperature of 120°C over a period of two hours. The sulphomass obtained is then cooled to a temperature of 20°C and 10 grams of 40 % aqueous solution of formaldehyde are dropped into it at such a rate that the temperature of the reaction mixture should not exceed 50°C. The solution obtained is cooled again to a temperature of 20°C and mixed with 3 grams of 40 % aqueous solution of formaldehyde. 17 grams of powdered titanium ferrocyanide are then added to the above mixture and suspended. The suspension of titanium ferrocyanide is then slowly poured into 500 grams of oil heated up to a temperature of 90°C with vigorous stirring. This disperses the suspension into small drops which harden within a period of several minutes, forming spherical beads of the composite ion exchanger. The beads are then separated from oil, degreased and dried. 42 grams of the composite material containing 20 % of titanium ferrocyanide are obtained. The sorbent obtained has high selectivity towards cesium ions, the distribution coefficient of Cs^+ from 0.1 molar solution of ammonium nitrate being equal to $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

EXAMPLE 2

Manufacturing of the composite ion exchanger with mordenite

20 grams of molten phenol are added to 26 grams of concentrated sulphuric acid and the mixture is heated at a temperature of 120°C over a period of two hours. The sulphomass obtained is then cooled to a temperature of 20°C and 8 grams of 40 % aqueous solution of formaldehyde is added to it while keeping the temperature of the mixture below 50°C. The solution obtained is then cooled to a temperature of 20°C and mixed with 2.5 grams of 40 % aqueous solution of formaldehyde, and then with 40 grams of powdered mordenite. The prepared suspension of mordenite is then slowly poured down into 400 grams of oil heated up to a temperature of 90°C. The stirrer placed inside the vessel with oil disperses the suspension into small drops which harden within a period of several minutes, forming spherical beads. The beads are then separated from oil, degreased and dried. 30 grams of the composite ion exchanger containing 40 % of mordenite are ob-

tained. The granulation of the main fraction of the sorbent is in the range of 0.3 to 1 mm. The ion exchanger obtained efficiently sorbs cesium ions from aqueous solutions.

EXAMPLE 3

Manufacturing of the composite ion exchanger with hydrated antimony pentoxide.

25 grams of molten phenol are added to 33 grams of concentrated sulphuric acid and the sulphonation of phenol is carried out at a temperature of 120°C over a period of two hours. Then, after cooling the sulphomass obtained to a temperature of 20°C, 10 grams of 40 % aqueous solution of formaldehyde are dropped into it while keeping the temperature of the reaction mixture below 50°C. The obtained solution is then cooled to a temperature of 20°C and mixed with 3 grams of 40 % aqueous solution of formaldehyde, and then with 150 grams of powdered hydrated antimony pentoxide. The suspension obtained is poured with vigorous stirring into 500 grams of oil heated up to a temperature of 90°C. The stirrer disperses the suspension into small drops which harden within a period of several minutes. The beads obtained in such a way are then separated from oil, degreased and dried. About 200 grams of the composite ion exchanger containing 70 % of hydrated antimony pentoxide are obtained. The granulation of the sorbent is in the range of 0.05 to 5 mm. The sorbent obtained shows high selectivity towards sodium ions. The distribution coefficient of sodium ions in 5 molar HCl solution is equal to $1.9 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

EXAMPLE 4

Manufacturing of the composite ion exchanger with titanium phosphate.

20 grams of molten phenol are added to 26 grams of concentrated sulphuric acid and the mixture is heated for two hours at a temperature of 120°C. The sulphomass is cooled to a temperature of 20°C and mixed with 8 grams of 40 % aqueous solution of formaldehyde, and then with 30 grams of powdered titanium phosphate. The suspension prepared is slowly poured with vigorous stirring into 400 grams of oil heated up to a temperature of 90°C. The suspension is dispersed into small drops which harden within several minutes. The beads obtained are separated from oil, degreased

and dried. 40 grams of the composite ion exchanger containing 35 % of titanium phosphate are obtained. This sorbent efficiently sorbs cesium ions from aqueous solutions.

Claims

1. A method of obtaining composite ion exchangers, consisting in implanting an inorganic ion exchanger into a matrix of an organic carrier, characterized in that the active ion exchanger is added to one of the substrates or to the reaction mixture in the process of synthesis of the carrier, providing that the carrier is a cation exchange resin obtained in the process of polycondensation of compounds selected from the group of phenols and from the group of aldehydes.

2. The method of claim 1 wherein the inorganic ion exchanger is a ferrocyanide of a metal such as cobalt, iron, nickel, copper, manganese, zinc, titanium, cadmium, zirconium, chromium, vanadium, lead, molybdenum.

3. The method of claim 1 wherein the inorganic ion exchanger is hydrated antimony pentoxide.

4. The method of claim 1 wherein the inorganic ion exchanger are phosphates of titanium or zirconium.

5. The method of claim 1 wherein the inorganic ion exchanger are natural or synthetic zeolites, advantageously mordenite.

6. The method of claim 1 wherein the inorganic ion exchanger is added in the form of small grains of linear dimensions less than 1 mm, desirably less than 0.03 mm, and the amount of the inorganic ion exchanger added is between 1 and 80 % of the total mass of the composite ion exchanger formed.

20

25

30

35

40

45

50

55

(9)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

0 217 143
A3

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 86111963.4

(51) Int. Cl.⁴: B01J 39/02 , B01J 39/16

(22) Date of filing: 29.08.86

(30) Priority: 30.08.85 PL 255191

(43) Date of publication of application:
08.04.87 Bulletin 87/15(84) Designated Contracting States:
DE FR GB IT SE(88) Date of deferred publication of the search report:
09.11.88 Bulletin 88/45(71) Applicant: Instytut Chemii i Techniki Jadrowej
ul. Dorodna 16
Warschau(PL)

(72) Inventor: Narbutt, Jerzy
ul. Pazinskiego 1c/11
Warszawa, ul(PL)
Inventor: Bartos, Barbara
ul. Hauke Bosaka 4/2
Warszawa, ul(PL)
Inventor: Bilewicz, Aleksander
ul. Krochmalna 3/1107
Warszawa, ul(PL)
Inventor: Szegłowski, Zdzisław
ul. Bronowicka 52/7
Krakow(PL)

(74) Representative: Eitle, Werner, Dipl.-Ing. et al
Hoffmann, Eitle & Partner Patentanwälte
Arabellastrasse 4
D-8000 München 81(DE)

(54) Method of obtaining composite ion exchangers.

(57) This invention relates to a method of obtaining composite ion exchangers by implanting active inorganic sorbents into a matrix of an organic carrier. The inorganic sorbents are ferrocynides of various metals, hydrated antimony pentoxide, zirconium or titanium phosphates, and natural or synthetic zeolites. The matrix of the composite sorbents is a resin formed from formaldehyde cross-linked sulphonated phenols. Powdered inorganic sorbent is added to the reaction mixture in the process of polycondensation of the matrix. The main advantages of the obtained composite sorbents are improved mechanical stability and the spherical shape of the sorbent beads, decreased solubility of the inorganic component in water, and relatively fast kinetics of the ion exchange process.

EP 0 217 143 A3



| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | EP 86111963.4 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. 4) |
| X | <u>EP - A2/A3 - 0 111 999</u> (UNITIKA LTD.) * Claims 1,2,3,4 * | 1 | B 01 J 39/02 B 01 J 39/16 |
| D,X | & JP-A-59-069 151 -- | | |
| A | <u>US - A - 4 415 677</u> (J.M.LEE) * Claims 1,2 * | 1,2 | |
| A | <u>US - A - 4 461 714</u> (J.L.BURBA) * Claims 1,5,10 * | 1 | |
| | | | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. 4) |
| | | | B 01 J 39/00 |
| The present search report has been drawn up for all claims | | | |
| Place of search VIENNA | | Date of completion of the search 19-08-1988 | Examiner DUNGLER |
| CATEGORY OF CITED DOCUMENTS | | | |
| X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document | | T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons A : member of the same patent family, corresponding document | |



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01D 71/02 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 95/29751 |
| | | (43) Date de publication internationale: 9 novembre 1995 (09.11.95) |

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00552

(22) Date de dépôt international: 27 avril 1995 (27.04.95)

(30) Données relatives à la priorité:
94/05562 29 avril 1994 (29.04.94) FR

(71) Déposant: CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs: GIROIR-FENDLER, Anne; 23, rue Chanteclair, F-69005 Lyon (FR). JULBE, Anne; 9, rue Leenhardt, F-34000 Montpellier (FR). RAMSAY, John, D., F.; Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires ENSCM, 8, rue de l'Ecole-Normale, F-34053 Montpellier Cédex 1 (FR). DALMON, Jean-Alain; 5E, avenue Général-de-Gaulle, F-69300 Caluire (FR).

(74) Mandataire: CABINET GERMAIN & MAUREAU; Boîte Postale 3011, F-69392 Lyon Cédex 03 (FR).

(81) Etats désignés: brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: POROUS COMPOSITE INORGANIC MATERIAL, PARTICULARLY IN MEMBRANE FORM, AND METHOD FOR MAKING SAME

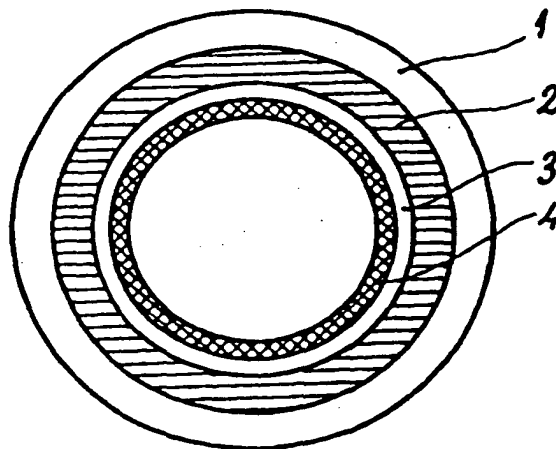
(54) Titre: MATERIAU INORGANIQUE COMPOSITE POREUX, NOTAMMENT SOUS FORME DE MEMBRANE, ET PROCEDE D'OBTENTION D'UN TEL MATERIAU

(57) Abstract

A porous composite inorganic material including a porous inorganic substrate (2, 3) and a solid mineral phase (1) with a molecular sieve-type porous crystalline structure, e.g. a zeolite material, bonded to the substrate with no intergranular bonding matrix, wherein most of the porous solid mineral phase is directly synthesised within the substrate and continuously and uniformly fills the porous inner space thereof with a filling rate high enough to ensure that any permeation of a fluid through said composite material is controlled or restricted by said inner solid phase alone; and the average pore diameter of the starting substrate is between a maximum diameter beyond which the synthesised inner solid phase is no longer continuous, and a minimum diameter below which the porous inner space of the substrate contains substantially no inner solid phase.

(57) Abrégé

Matériau inorganique composite poreux, comprenant un substrat inorganique de nature poreuse (2, 3), et une phase solide minérale (1), à structure cristalline poreuse, du type tamis moléculaire, par exemple une matière zéolithique, liée au substrat sans matrice de liaison intergranulaire, caractérisé en ce que, en combinaison: majoritairement, la phase solide minérale poreuse est obtenue par synthèse directement au sein du substrat et remplit de manière continue et homogène son volume interne poreux, avec un taux de remplissage dudit volume suffisant pour que toute perméation d'un fluide au travers dudit matériau composite soit contrôlée ou limitée uniquement par ladite phase solide interne, et le diamètre moyen de pore du substrat de départ est compris entre un diamètre maximum, au-delà duquel la phase solide interne synthétisée n'est plus continue, et un diamètre minimum, en deçà duquel le volume interne poreux du substrat demeure substantiellement vide de toute phase solide interne.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|--------------------------------------------|----|-----------------------|
| AT | Autriche | GB | Royaume-Uni | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GE | Géorgie | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GN | Guinée | NE | Niger |
| BE | Belgique | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BF | Burkina Faso | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BG | Bulgarie | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BJ | Bénin | IT | Italie | PL | Pologne |
| BR | Brésil | JP | Japon | PT | Portugal |
| BY | Bélarus | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| CA | Canada | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CF | République centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroun | LK | Sri Lanka | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CS | Tchécoslovaquie | LV | Lettonie | TG | Togo |
| CZ | République tchèque | MC | Monaco | TJ | Tadjikistan |
| DE | Allemagne | MD | République de Moldova | TT | Trinité-et-Tobago |
| DK | Danemark | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FI | Finlande | MN | Mongolie | UZ | Ouzbékistan |
| FR | France | | | VN | Viet Nam |
| GA | Gabon | | | | |

Matériau inorganique composite poreux,
notamment sous forme de membrane,
et procédé d'obtention d'un tel matériau

La présente invention concerne les matériaux
5 composites, inorganiques et poreux, tels qu'utilisés ou
proposés pour constituer des membranes, et notamment des
membranes poreuses de perméation.

Plus précisément, l'invention s'intéresse aux
matériaux à base de tamis moléculaires, comprenant de
10 manière générale :

- un substrat inorganique de nature poreuse, par exemple
une céramique telle qu'une alumine α ;
- et une phase solide minérale, à structure cristalline
poreuse, du type tamis moléculaire, par exemple une
15 matière zéolithique de synthèse, rapportée et liée audit
substrat, pour enrober en quelque sorte ce dernier,
considéré alors comme un simple support.

De tels matériaux composites possèdent pour
l'essentiel les propriétés des tamis moléculaires qu'ils
20 incorporent, lesquelles peuvent être contrôlées, de
manière connue en soi, par exemple :

- en termes de sélectivité : hydrophobie/hydrophilie,
caractéristiques du système microporeux, notamment
taille et forme des pores, incorporation de métaux
25 actifs, par exemple platine ou argent, et activité
catalytique du fait d'ions alcalins ou alcalino-terreux,
etc.... ;
- en termes de perméabilité : dimensions des canaux et
coefficient de diffusion, etc....

30 On connaît déjà et on a décrit des matériaux
inorganiques composites poreux, sous forme de membranes,
pour lesquels le substrat inorganique de nature poreuse
présente au moins une surface extérieure et apparente,
plane ou courbe, sur laquelle est liée une couche de tamis
35 moléculaire constituant une phase solide minérale
rapportée.

Ces matériaux sont obtenus, en général :

- en préparant un milieu intermédiaire, sous forme de sol homogène, contenant de manière dispersée et homogène des précurseurs d'un tamis moléculaire, par exemple silice, alumine et soude, en général de l'eau, dans le cas d'une matière zéolithique, et éventuellement un agent structurant de cristallisation, ou "template", en général une base organique faible ;
- en mettant en contact, selon un processus hydrothermal, le milieu intermédiaire ou sol, avec le substrat inorganique poreux, moyennant quoi une matière cristalline poreuse se trouve déposée, sous la forme d'une phase solide, liée audit substrat, sans matrice de liaison intergranulaire ;
- et en lavant, séchant et calcinant le substrat, pour obtenir le tamis moléculaire lié à ce dernier.

Ce protocole d'obtention doit en général être répété plusieurs fois, pour obtenir une phase de tamis moléculaire en plusieurs couches, ou selon l'épaisseur désirée, et exempte de défauts.

Conformément aux documents EP-A-0 511 739 et WO-A-93 17781, on a proposé un matériau inorganique composite poreux, comprenant un substrat inorganique de nature poreuse, par exemple une céramique du type alumine, et une couche extérieure, déposée ou accrochée sur la surface apparente du substrat, de phase solide minérale, à structure cristalline poreuse, du type tamis moléculaire, par exemple une zéolithe, ladite couche étant liée au substrat sans matrice de liaison intergranulaire.

Selon ces deux documents, il existe une pénétration partielle de la phase solide minérale, dans le substrat inorganique, limitée à l'accrochage superficiel de ladite phase sur ledit substrat, à l'exclusion de tout remplissage continu du volume interne dudit substrat avec ladite phase. Différentes preuves de cet accrochage

superficiel sont d'ailleurs données dans ces deux documents :

- l'existence d'un film ou couche superficielle de zéolithe est soit montrée par microscopie électronique, 5 soit par un dessin ;
- le mode de synthèse retenu pour la formation de la zéolithe, en relation avec la taille des pores du substrat, s'oppose à toute pénétration importante dans ce dernier de la phase zéolithique ;
- 10 - la phase zéolithique obtenue ne présente d'ailleurs pas, directement, les propriétés requises, notamment en termes de continuité, et il faut répéter plusieurs fois l'étape de synthèse hydrothermale par exemple.

Conformément à la publication de *Meng-Dong Jia et al*, 15 ayant pour titre "*Ceramic zeolite composite membranes; preparation, characterization and gas permeation*", parue dans les pages 15 à 26 du N° 82 de 1993 du *Journal of Membrane Science*, on a décrit un matériau inorganique composite et poreux tel que défini précédemment, sous forme de membrane, dont le tamis 20 moléculaire est sous forme polycristalline dense avec une structure tridimensionnelle, et ce sans matériau ou matrice de liaison intergranulaire. Dans leurs conclusions, les auteurs observent que la couche de tamis moléculaire présente différents défauts, apparaissant 25 notamment lors de la calcination du "*template*", de telle sorte que la perméation dans ladite membrane ne s'effectue pas seulement au travers de la couche de tamis moléculaire.

Le document US-C-4 699 892 présente un 30 enseignement comparable à celui du document EP-A-0 511 739.

Conformément au document EP-0 180 200, on a proposé un matériau inorganique composite poreux, tel que défini précédemment, mais selon une autre voie, à savoir :

- en partant d'un substrat inorganique poreux, dont les pores présentent des dimensions relativement importantes, par exemple une alumine .
- tant en revêtissant la surface externe et apparente du substrat, qu'en remplissant son volume interne, avec un tamis moléculaire comprenant, outre ce dernier, une matrice de liaison intergranulaire entre les cristallites du tamis, par exemple une alumine γ .

Un tel matériau n'est pas susceptible de constituer une membrane de perméation, contrôlée ou limitée par le tamis.

Les matériaux et procédé décrits précédemment présentent différents inconvénients.

Ils constituent des matériaux hétérogènes, en termes d'épaisseur, de composition, de cristallinité, et de forme des grains dans l'épaisseur du matériau.

L'accrochage du tamis moléculaire, en couche ou film mince, sur la surface du substrat poreux demeure limitée, ce qui peut conduire au détachement de la phase cristalline poreuse du substrat, dans certaines applications, par exemple à température relativement élevée.

Le tamis moléculaire en couche demeure présenter différents défauts, fractures ou fissures, qui en quelque sorte ruinent les performances des tamis pour laisser apparaître les propriétés et limites du substrat poreux.

La présente invention se propose de remédier à tous ces inconvénients.

Conformément à la présente invention, et s'agissant d'une phase solide minérale, à structure cristalline poreuse, constituée par un tamis moléculaire, on a tout d'abord découvert que l'on pouvait former in situ, par nucléation et cristallisation confinée, ledit tamis, dans le substrat inorganique poreux, y compris dans ses pores, à la condition, d'une part d'utiliser un milieu intermédiaire très particulier, à savoir un liquide

homogène, comprenant des oligomères d'au moins une espèce minérale appartenant à la composition du tamis moléculaire que l'on veut synthétiser, par exemple silice ou silicate pour une matière zéolithique, et d'autre part, d'imprégner et faire pénétrer ce liquide dans et au sein du substrat.

Avec de tels précurseurs zéolithiques, non cristallins, et en solution, il devient possible, lors du processus hydrothermal, de former un tamis moléculaire continu dans le volume interne du substrat, notamment à l'intérieur des pores de ce dernier, et ce, sans aucune matrice de liaison intergranulaire.

Au cours du procédé selon la présente invention, de manière caractéristique, interviennent des phénomènes physico-chimiques permettant la croissance interne du tamis moléculaire. Sans que le déposant soit limité dans la portée de ses droits par l'explication ci-après, ces phénomènes pourraient être basés sur un effet de confinement des oligomères dans les pores. Ce confinement favorise en définitive la nucléation et la croissance in situ du tamis moléculaire. Par ailleurs, selon ce même procédé, les différents additifs, et notamment l'agent structurant de cristallisation ("*template*") sont éliminés facilement lors du processus de séchage/calcination, et en particulier en préservant la continuité du tamis moléculaire interne.

De cette manière, une fois le procédé d'obtention terminé, majoritairement (en poids) et pour l'essentiel, voire en totalité, le tamis moléculaire remplit de manière continue et homogène le volume interne poreux du substrat ; en d'autres termes, il n'existe pratiquement pas ou peu de tamis moléculaire à l'extérieur du réseau poreux du substrat, ou sur le substrat poreux. Ce tamis moléculaire constitue in situ au moins une phase substantiellement continue, sans matrice de liaison intergranulaire, dont les cristaux interconnectés remplissent pratiquement au moins une partie du volume

poreux du substrat. Et le taux de remplissage du volume poreux interne du substrat est suffisant pour que toute perméation d'un fluide au travers du matériau composite obtenu soit contrôlée ou limitée uniquement par la phase
5 solide interne synthétisée in situ.

Dans le cas d'un substrat poreux asymétrique, à plusieurs couches de porosités respectivement différentes, tel que représenté et décrit ci-après par référence à la figure 1, le tamis moléculaire ne remplit qu'une partie du
10 volume poreux, en l'occurrence la ou les couches dont le diamètre des pores est adapté aux conditions de synthèse du tamis moléculaire (notamment composition de la solution, température et durée du traitement hydrothermal), et permet un confinement suffisant des
15 espèces oligomériques, sans toutefois limiter trop la diffusion de ces espèces, et pour permettre ainsi leur croissance pour former une phase continue.

Le tamis moléculaire intégré selon l'invention au sein du substrat peut être caractérisé par plusieurs
20 techniques d'analyse, de telles méthodes confirmant l'existence du tamis dans le substrat sous la forme d'une phase continue.

Par exemple, l'analyse du tamis moléculaire peut se faire avec les techniques dites SEM ("Scanning electron
25 microscopy"), EDX ("Energy dispersive X-ray"). En particulier, pour les matières zéolithiques, l'analyse par RMN du ^{29}Si (MASNMR) permet de détecter la présence et d'estimer le degré de cristallinité des espèces siliciées dans le substrat macroporeux d'alumine α . Les détails de la
30 méthode sont décrits dans "*High Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*", de G. Engelhardt et D. Michel, Wiley (1987).

La texture poreuse du matériau composite (support macroporeux plus phase interne de tamis moléculaire) peut également être déterminée par porosimétrie à mercure et
35 par adsorption isotherme d'azote.

Selon l'invention et après synthèse du tamis moléculaire, des changements importants de la taille des pores sont effectivement observés. Ces changements correspondent à la formation de tamis moléculaire, dont
5 les cristaux recouvrent les grains du support macroporeux. Le remplissage selon l'invention se traduit donc par une diminution de taille et éventuellement une disparition des pores du substrat. La calcination ne change que peu, ou pas du tout, la structure poreuse obtenue après synthèse
10 hydrothermale. Ceci indique une stabilité thermique accrue de la phase interne de tamis moléculaire.

Une autre méthode applicable pour la caractérisation du tamis moléculaire au sein du substrat poreux est la détermination de la perméabilité du matériau
15 composite obtenu à l'azote. De telles mesures peuvent être effectuées avant et après synthèse in situ du tamis moléculaire. On observe notamment que le substrat poreux présente avant synthèse in situ une perméabilité importante qui augmente linéairement avec la pression, en
20 accord avec un mécanisme d'écoulement de *Poiseuille* dans les pores de grande taille. Après synthèse in situ du tamis moléculaire, la perméabilité est réduite et son comportement n'est plus typique du régime de *Poiseuille*. Ces mesures sont importantes parce qu'elles indiquent que le
25 tamis moléculaire interne est pratiquement sans défaut.

La présente invention est applicable à toute phase solide minérale, à structure cristalline poreuse, notamment une matière zéolithique proprement dite, dès
lors que ladite phase peut être synthétisée au sein du
30 substrat inorganique poreux de départ, dans les mêmes conditions et avec les mêmes résultats que ceux définis précédemment.

La phase solide poreuse interne peut aussi être un tamis moléculaire autre qu'une matière zéolithique
35 proprement dite, choisi parmi les

alumino-phosphates (ALPO), les silicoaluminates (SAPO), et les gallophosphates (GAPO), par exemple la clovélite.

Mais, selon l'invention, il est essentiel que le diamètre moyen de pore du substrat de départ soit compris
5 entre un diamètre maximum, au-delà duquel la phase solide interne synthétisée n'est plus continue, et un diamètre minimum, en-deçà duquel le volume interne poreux du substrat demeure substantiellement vide de toute phase solide interne.

10 Ces valeurs maximum et minimum du diamètre moyen de pore sont déterminables par l'homme du métier, par des essais de routine, en fonction des substrats et tamis moléculaires retenus. S'agissant par exemple d'une matière zéolithique constituant la phase solide interne, par
15 exemple d'une silicalite, le diamètre moyen de pore du substrat de départ est compris entre 5 nm et 10 μm , et notamment entre 0,1 μm et 1 μm .

Selon la présente invention, c'est en définitive le taux de remplissage du volume poreux interne avec la
20 phase solide synthétisée in situ, qui détermine le régime de perméation du matériau composite finalement obtenu.

Ce régime de perméation peut être aisément contrôlé.

On peut tout d'abord établir ou connaître le
25 régime d'écoulement, d'une part du substrat poreux de départ, et d'autre part du tamis moléculaire en tant que tel, puis établir le régime d'écoulement du matériau poreux composite, pour retrouver un régime différent ou similaire à celui du tamis moléculaire, selon que ce
30 dernier ne remplit pas ou remplit, sous forme solide continue, le substrat poreux.

Quant au remplissage avec le tamis moléculaire, on peut rechercher, par tous moyens d'analyse appropriés tels que la microscopie SEM, EDX, la présence et quantité dudit
35 tamis au sein du substrat poreux, par exemple en établissant le rapport Si/Al pour une zéolithe selon

l'épaisseur du substrat, par exemple dans le cas de silicalite déposée dans une alumine poreuse.

Le substrat inorganique est intrinsèquement résistant mécaniquement. Il est aussi résistant aux
5 températures relativement élevées, par exemple supérieures à 150°C, et/ou relativement inerte par rapport à toute agression chimique, par exemple une corrosion en phase oxydante.

Un tel substrat inorganique peut être choisi parmi
10 les matériaux céramiques, par exemple des aluminés, des silices, des zircons, des oxydes de titane, les verres, les métaux, par exemple l'aluminium, l'acier, et le carbone fritté.

Le substrat inorganique poreux de départ peut
15 comporter des pores du type méso ou macro-pores.

Avantageusement, la phase solide minérale interne, ou tamis moléculaire, est une matière zéolithique.

En général, ces matières zéolithiques présentent une structure cristalline ordonnée et poreuse, telle que
20 les aluminosilicates, dans lesquels il existe une grande quantité de cavités ou pores de diamètre déterminé. Cette caractéristique permet leur utilisation en tant que tamis moléculaires, puisque les pores empêchent le passage de molécules d'une dimension supérieure au diamètre de ces
25 premiers. Ainsi, les zéolithes sont utilisées dans diverses applications telles que la séparation de fluides complexes, ou dans des procédés catalytiques, etc...

Typiquement, ces matières zéolithiques ont des pores de diamètre de l'ordre de 3×10^{-10} m à 10×10^{-10} m.
30 Leur composition chimique peut varier en fonction des applications envisagées, mais en général, elles consistent en un réseau de SiO_2 dans lequel on substitue certains des atomes Si à des ions bi-, tri- ou tétravalents tels que les ions de Be, Al, B, Ga, Fe, Ti ou Ge, ou une
35 combinaison de ceux-ci. Dans le cas d'une substitution par un ion bivalent ou trivalent, il y aura également des

cations tels que ceux de Na, K, Ca, NH_4 ou H, présents dans la structure. On peut citer par exemple des zéolithes ayant des pores de petit diamètre, tels que la NaA, la CaA, et l'érionite ; des zéolithes ayant des pores de
5 taille moyenne telles que la ZSM-5, la ZSM-11, la ZSM-22, la ZSM-23, la ZSM-48, la ZSM-12 et la zéolithe bêta ; et des zéolithes ayant des pores de grand diamètre tels que la zéolithe L, la ZSM-4 (oméga), la NaX, la NaY, la CaY, la REY, la US-Y, la ZSM-20 et la mordénite.

10 Les matières zéolithiques comprennent également des aluminosilicates contenant des cations positifs, et ayant une structure rigide tridimensionnelle de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 , dans laquelle les tétraèdres sont réticulés par liaison covalente des atomes d'oxygène, et
15 dans laquelle le rapport du nombre total des atomes de silice et d'aluminium avec ceux d'oxygène est de 1:2. L'électro-valence des tétraèdres est complétée par l'ajout de cations dans la matrice cristalline, par exemple des cations alcalins ou alcalino-terreux. Le rapport entre Al
20 et ces cations, tels que Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ ou Li^+ est égal à 1. Ainsi, on peut échanger ces cations en partie ou entièrement avec d'autres cations par la voie classique d'échange d'ions, afin de varier les propriétés de l'aluminosilicate choisi. Les espaces entre les tétraèdres
25 sont occupés par des molécules d'eau, avant la déshydratation.

Le rapport atomique Si/Al peut varier selon la zéolithe recherchée ; par exemple, dans certaines zéolithes, la limite supérieure pour Si est non définie.
30 Un exemple d'une telle zéolithe est la ZSM-5, dans laquelle le rapport atomique Si/Al est au moins égal à 12.

Avantageusement, la matière zéolithique est choisie parmi les zéolithes suivantes, la NaA, la CaA, l'érionite, la ZSM-5, la ZSM-11, la ZSM-22, la ZSM-23, la
35 ZSM-48, la ZSM-12, la zéolithe bêta, la zéolithe L, la ZSM-4 (oméga), la NaX, la NaY, la CaY, la REY, la US-Y, la

ZSM-20, la mordénite ou encore les zéolithes A, X, Y, ZK-5, ZK-4, ZSM-35, ZSM-38 ou de la silicalite. De préférence, on utilisera comme zéolithe la silicalite.

Selon un mode d'exécution particulièrement
5 intéressant de la présente invention, le matériau inorganique composite poreux, défini précédemment de manière générale, peut appartenir, ou être intégré dans une structure inorganique comportant plusieurs couches, elles-mêmes inorganiques et poreuses. A cette fin, une
10 telle structure comprend :

- une couche inactive, par exemple de support, constituée par un support inorganique de nature poreuse, et substantiellement vide de toute phase solide minérale poreuse, interne, à savoir de tamis moléculaire ;
- 15 - et au moins une couche active d'un matériau inorganique composite poreux, tel que défini précédemment, et constitué pour l'essentiel par un substrat inorganique poreux, et une phase solide interne de tamis moléculaire.

20 La structure définie précédemment peut comprendre plusieurs couches actives de matériaux inorganiques composites poreux selon l'invention, différant les unes des autres par exemple par leurs diamètres moyens de pore respectifs, le substrat inorganique poreux des différentes
25 couches actives demeurant le même.

Préférentiellement, le diamètre moyen de pore d'une couche inactive est inférieur au diamètre minimum du substrat de départ de la couche active, en deçà duquel le volume poreux interne dudit substrat demeure
30 substantiellement vide de toute phase solide interne, à savoir de tamis moléculaire, tel que défini précédemment. Dans ce cas, la couche inactive évite ou limite le développement du tamis moléculaire, à l'extérieur de la structure asymétrique, sur la ou ses surfaces apparentes,
35 en jouant en quelque sorte le rôle d'un bouclier, vis-à-vis de la phase solide interne de tamis moléculaire.

Le diamètre moyen de pore d'une couche inactive de la structure définie précédemment peut être supérieur au diamètre maximum du substrat de départ de la couche active, au delà duquel la phase solide interne du substrat de ladite couche active n'est plus continue. Dans ce cas, la couche inactive joue par exemple le rôle d'une couche de support de la couche active.

Selon le mode préféré d'exécution de l'invention, une ou plusieurs couches actives sont disposées entre deux couches inactives, l'une de support, dont le diamètre moyen de pore est supérieur au diamètre maximum précité, et l'autre du type bouclier, dont le diamètre moyen de pore est inférieur au diamètre minimum précité.

Dans la structure multi-couches définie précédemment, les différentes couches peuvent être au contact les unes des autres, ou séparées les unes des autres par des intercalaires perméables.

La forme d'un matériau ou d'une structure selon l'invention peut varier selon l'application envisagée. On citera notamment des structures en forme de plaques minces, de tubes, de poly-tubes, de fibres creuses, de nids d'abeille, de plaques convexes ou concaves, ou de plaques ayant un profil variable, ou toute autre forme. De préférence, la structure est sous la forme d'un tube, d'une plaque ou d'un disque, dont la surface apparente externe et la surface apparente interne constituent respectivement une interface d'entrée et une interface de sortie, ou inversement, pour un fluide traversant ladite structure.

Un autre mode préféré de l'invention consiste en une membrane de filtration de gaz ou de liquide, de séparation de gaz, d'osmose inverse, ou pervaporation, comprenant un matériau composite selon la définition donnée ci-dessus.

Dans le cas d'une phase solide interne constituée par une matière zéolithique, le procédé d'obtention du

matériau inorganique composite poreux s'effectue, à partir d'un substrat inorganique de nature poreuse, de la manière générale suivante :

- on prépare d'abord un milieu intermédiaire, contenant,
5 de manière dispersée et homogène, des précurseurs zéolithiques ;
- on met ensuite en contact, selon un processus hydrothermal, le milieu intermédiaire avec le substrat, sans matériau de liaison intergranulaire, moyennant quoi
10 une matière zéolithique se trouve déposée et liée audit substrat, sans matrice de liaison intergranulaire ;
- et enfin, on lave, sèche et calcine le substrat avec la matière zéolithique.

Selon l'invention, le milieu intermédiaire utilisé dans le
15 procédé est un liquide homogène, susceptible de pénétrer dans et imprégner le substrat, et il contient des oligomères d'une espèce minérale à base de silicium, telle que silice ou silicate. Ce liquide n'a plus la composition classique d'un sol précurseur de zéolithes, puisqu'il
20 contient des oligomères de silice de petite taille en solution, et non plus des colloïdes. Ces oligomères ont un accès aisé à la structure poreuse du substrat, en raison de leur petite taille, de l'ordre du nanomètre ; cette taille est bien inférieure à celle des précurseurs d'une
25 solution de silice colloïdale, au-dessus d'une dizaine de nanomètres, et qui de ce fait se trouvent exclus de tels substrats poreux. De préférence, le milieu intermédiaire est un milieu basique contenant une base organique faible, à titre d'agent structurant de cristallisation, et à
30 l'exclusion de toute base minérale forte. Par exemple, la base organique faible peut être un hydroxyde d'ammonium tetraalkylé, tel que l'hydroxyde d'ammonium tetrapropylé (TPAOH) ou tetraméthylé (TMAOH).

Avantageusement, le rapport molaire entre l'espèce
35 minérale à base de silicium et la base organique faible est compris entre 0,25 et 4, et préférentiellement entre 1

et 2. Ce rapport ainsi que la non utilisation d'une base minérale forte, permet d'avoir un sol oligomérique et non un sol colloïdal. Ce type de sol n'est pas du tout classique pour obtenir une croissance de zéolithes (en 5 poudre) dans le sol.

En effet, dans des conditions hydrothermales classiques (180°C, pendant plusieurs heures), on n'obtient quasiment pas de zéolithe dans l'autoclave en l'absence de tout substrat poreux. Par contre, la présence d'un tel 10 substrat permet de générer une croissance zéolithique à l'intérieur des pores, par un effet de confinement des oligomères dans des cavités restreintes. La taille optimale des pores favorisant la croissance des cristaux dans le substrat est adaptée aux conditions 15 expérimentales, telles que la composition du sol, la température et la durée du traitement hydrothermal.

Par ailleurs, le milieu intermédiaire peut être soumis à une étape de vieillissement ou mûrissement, par exemple pendant plusieurs jours, avant d'être mis au 20 contact du substrat.

On constate que cette étape permet une restructuration ou réorganisation des espèces dans le milieu intermédiaire, favorable à la formation de précurseurs de la structure zéolithique.

25 A titre d'exemple, s'agissant d'une matière zéolithique constituée par de la silicalite, au moins l'un des paramètres opératoires suivants est préféré :

- (1) le temps de mûrissement, est de 1 heure à 100 heures, préférentiellement de 15 heures à 72 heures ; 30
- (2) en combinaison, d'une part la température de synthèse hydrothermale est comprise entre 150° C et 220° C, et préférentiellement de 180° C à 200° C, et d'autre part, la durée de synthèse 35 hydrothermale est comprise entre 12 heures à

120 heures, préférentiellement entre 24 heures et 96 heures ;

- (3) la température de calcination est comprise de 300° C à 900°C, préférentiellement de 400° C à 500° C ; l'atmosphère de calcination peut être oxydante ou non.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples suivants, qui ne limitent aucunement la portée de l'invention, et en se référant aux Figures 1 à 5.

La Figure 1 représente une vue schématique d'une structure multi-couches, composite, inorganique et poreuse, selon la présente invention, à base d'alumines α et γ ; cette structure a la forme d'un tube.

La Figure 2 représente un cliché en microscopie électronique d'une section transversale de la structure illustrée par la Figure 1, avant synthèse du tamis moléculaire, à savoir de la zéolithe.

La Figure 3 représente un spectre de RMN du ^{29}Si (état liquide) d'une solution d'espèces oligomériques de silice (ou milieu intermédiaire selon le procédé selon l'invention), après vieillissement, en vue d'une synthèse hydrothermale selon l'invention.

La Figure 4 représente un spectre de RMN du ^{29}Si (état solide) de la silicalite dans le support poreux, après synthèse hydrothermale selon l'invention.

La Figure 5 représente un cliché similaire à celui de la Figure 2, après synthèse in situ de la zéolithe, dont calcination.

EXEMPLE 1

Le support macroporeux utilisé dans cet exemple était multi-couches et fourni par la *Société des Céramiques Techniques*, et avait au départ la forme d'un tube de 150 mm de long et de 10 mm de diamètre externe. Il consistait selon la Figure 1 en trois couches concentriques 1 à 3

d'alumine α avec une couche mince 4 d'alumine γ comme couche intérieure. Ces couches avaient les dimensions données dans le tableau 1 ci-dessous et illustrées schématiquement par la Figure 1. La Figure 2 montre une
 5 vue microscopique en section transversale de la structure selon Figure 1, avant synthèse in situ de la zéolithe, dans lequel les différentes couches 1 à 4 peuvent être identifiées.

10

TABLEAU 1

| Couche | Epaisseur (μm) | Diamètre des pores (μm) |
|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| N° 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$ | 2000 | 12 |
| N° 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$ | 40 | 0,8 |
| N° 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$ | 20 | 0,2 |
| N° 4 $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ | 3 | 0,005 |

Conformément à l'invention :

- la couche 1 d'alumine α , affectée au support inactif des
 15 couches actives 2 et 3, restera, après synthèse in situ, substantiellement vide de phase solide interne de tamis moléculaires ;
- les couches actives 2 et 3 d'alumine α servant de
 20 substrats poreux, sont remplies au moins partiellement, après synthèse in situ, avec la matière zéolithique ;
- et la couche 4 d'alumine γ , formant l'interface interne du tube, sert de "bouclier" vis-à-vis de toute formation de matière zéolithique à l'extérieur de la structure

multi-couches ; cette couche 4 peut être ultérieurement éliminée, par exemple après lavage à l'acide nitrique.

La synthèse de la membrane zéolithique selon Figure 1 a été effectuée à partir d'une solution d'espèces de silice oligomériques, laquelle avait été préparée en dissolvant 12 g de silice finement divisée (*Aerosil 380*) dans 100 ml d'une solution d'hydroxyde d'ammonium tetrapropylé (TPAOH ; 1.0 mol/dm^{-3}). Le rapport molaire de $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}$ dans cette solution oligomérique était de 2:1. Cette solution était ensuite soumise à une période de vieillissement de 100 heures. Pendant cette période, il y a eu une restructuration et une réorganisation des espèces oligomériques en solution, ainsi que cela avait été confirmé par l'analyse par RMN du ^{29}Si (état liquide).

Cette restructuration est représentée par la Figure 3, dans laquelle les numéros de référence Q1, Q2, Q3, et Q4 correspondent aux composants différents de la solution. Les composants Q1 et Q2 représentent des espèces ayant un taux d'hydroxylation élevé, et donc peu de structure oligomérique, tandis que les composants Q3 et Q4 correspondent à des espèces plus structurées. En particulier, le composant Q4 comporte une structure hautement oligomérique avec des liaisons du type $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ semblables à celles qu'on trouve dans des sols ou des suspensions de silice couramment utilisées pour la préparation de zéolithes, mais qui ne peuvent être résolus par l'analyse RMN du ^{29}Si (état liquide).

La deuxième étape consistait en le traitement hydrothermal de la solution oligomérique après sa mise en contact avec la structure composite multi-couches selon Figure 1 ; c'est-à-dire cette dernière était immergée dans la solution oligomérique, et les deux introduits dans un réacteur tubulaire en PTFE placé dans une étuve à 180°C pendant 100 heures. Dans ces conditions, il n'a pratiquement pas été observé de matériau solide synthétisé en dehors de la structure multi-couches.

Dans cet état intermédiaire, il est possible de vérifier que la structure composite a une perméabilité nulle, due à la présence de l'agent structurant dans le réseau poreux de ladite structure. On contrôle ainsi
5 l'absence de défaut dans le matériau ainsi préparé. Ceci montre que selon l'invention une seule étape de synthèse hydrothermale peut suffire pour former une phase zéolithique continue au sein du substrat poreux. Et la calcination permet ensuite d'éliminer l'agent structurant,
10 et d'obtenir le matériau composite selon l'invention.

Cette étape est donc suivie du lavage et du séchage de la structure composite obtenue.

Après la synthèse, la structure zéolithique obtenue a été analysée au moyen des techniques SEM, EDX et
15 RMN du ^{29}Si afin de déterminer sa nature. Les deux clichés selon Fig. 2 et Fig.5 respectivement, présentent des vues en coupe du tube, avant et après synthèse de la zéolithe. On notera qu'une structure plus finement divisée, en l'occurrence de la zéolithe, remplit tout l'espace
20 intergranulaire des couches N° 2 et 3. La distribution de la phase de zéolithe dans la structure macroporeuse d'alumine a été déterminée par des mesures EDX d'une section transversale de la structure multi-couches, d'après la méthode décrite dans *Applied Catalysis*, 96, (1993),
25 page 83. Cette méthode permet de mesurer le rapport atomique Si/Al dans les différentes couches de la structure multi-couches après synthèse de la zéolithe. Ce rapport est approximativement constant dans les couches N° 2 et 3. Il est par contre beaucoup plus faible dans la couche N° 1,
30 en bon accord avec l'absence de remplissage de cette couche (clichés Fig. 2 et 5). Il devient très faible lorsqu'on analyse la couche de surface (couche N° 4), ce qui démontre que l'on n'a pas dans cet exemple de formation de zéolithe en dehors du réseau poreux du
35 substrat des couches N° 2 et 3 (il a en effet été observé par ailleurs que lorsqu'il y avait croissance de zéolithe

sur l'interface interne du tube, le rapport Si/Al devenait alors très grand).

La cristallinité de la phase de zéolithe formée dans la structure poreuse d'alumine « des couches N° 2 et 3 a également été déterminée par RMN du ^{29}Si , ainsi que représentée par la Figure 4, et diffraction des rayons X. Ces techniques ont montré qu'après synthèse hydrothermale et calcination, on était en présence d'une zéolithe de type silicalite, bien cristallisée et exempte d'aluminium.

L'adsorption isothermique d'azote à 77 K permet la détermination de la texture de la phase de silicalite. En général, les matériaux préparés selon l'invention sont calcinés à 400°C et 700°C respectivement, avant d'être analysés. On observe que les isothermes ont un caractère de type I (suivant la définition IUPAC), ce qui indique que la phase interne zéolithique a une structure microporeuse. A titre d'exemple, pour un substrat poreux asymétrique, à plusieurs couches, tel que représenté et décrit par référence à la figure 1, on note que le volume total des micropores, déterminé à partir du volume d'azote adsorbé au point de saturation, est approximativement égal à 0,01 cm³/g du substrat. Cette valeur faible indique que seulement 3 % de la structure multi-couches de la membrane composite sont constitués par la phase de silicalite, ce qui concorde avec les résultats obtenus par ailleurs par porosimétrie au mercure, SEM, EDX et d'autres méthodes analytiques.

La présence de cette phase microporeuse dans le réseau macroporeux de la structure multi-couches a été confirmée par porosimétrie au mercure, qui ne met plus en évidence que la couche de diamètre de pore de 12 µm.

L'ensemble de ces données indique qu'il y a eu synthèse d'un matériau zéolithique de type silicalite à l'intérieur de la structure multi-couches macroporeuse, et préférentiellement dans la couche N° 3 de plus faible taille de pore (0,2 µm). L'absence quasi-totale de

matériau synthétisé en dehors du tube selon Figure 1 suggère que des effets de confinement dans le support favorisent un processus de germination locale de la zéolithe.

5

EXEMPLE 2

On part du même substrat ou support macroporeux que celui selon Exemple 1, et représenté à la Figure 1.

10 On met en oeuvre le même procédé que celui explicité et défini dans l'Exemple 1, en modifiant seulement les paramètres suivants :

- la période de vieillissement de la solution d'espèces de silice oligomériques est limitée à 24 heures ;
- 15 - le traitement hydrothermal s'effectue à 190 °C, pendant 24 heures.

Dans ces conditions, il n'est pas observé de phase de tamis moléculaire continue, à l'extérieur du support macroporeux. Et l'analyse par SEM révèle comme
20 précédemment, la présence d'une silicalite dans les couches N° 2 et 3 du support macroporeux.

EXEMPLE 3

25

Le support utilisé dans cet exemple est un produit commercial de la Société TechSep. Il est constitué d'une couche de carbone fritté de 3 µm de taille moyenne de pore et d'une couche à base de ZrO₂-TiO₂ de 10 nm de taille
30 moyenne de pore.

Ce support a été soumis au même protocole que celui décrit dans l'Exemple 1, à l'exception de la durée de la synthèse hydrothermale qui est ici de 20 heures.

Le matériau obtenu a été caractérisé par
35 microscopie électronique SEM. Cette étude indique la présence d'une phase zéolithique dans les pores de la

couche carbone ainsi que l'absence de matière zéolithique synthétisée dans et en surface de la couche $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$.

5 EXEMPLE 4

Le tube selon Figure 1 formant membrane, préparé selon l'Exemple 1 a été testé pour déterminer ses propriétés de séparation gazeuse. Ces propriétés ont été
10 étudiées en mélangeant les deux isomères 2,2 diméthylbutane et n-hexane en rapport 1:1 et en introduisant le mélange à l'intérieur du tube préparé selon l'exemple 1.

L'analyse a montré que le perméat contenait
15 entre 97 % et 99,5 % de n-hexane suivant la température de l'expérience. Ce résultat suggère que la membrane à base de zéolithe selon l'invention, et notamment à base de silicalite, est exempte de défauts.

Les nouveaux matériaux inorganiques composites
20 poreux selon la présente invention s'avèrent particulièrement résistants, tant au plan mécanique qu'au plan physico-chimique. Ils peuvent en particulier supporter, sans altération ou modification substantielle, des conditions d'utilisation particulièrement sévères, par
25 exemple hautes températures, milieux oxydants, ou en phase aqueuse par exemple. C'est en particulier dans ces conditions d'utilisation qu'ils apportent performance et durabilité, par rapport aux matériaux composites traditionnels, pour lesquels la phase à structure
30 cristalline poreuse constitue une couche superficielle accrochée sur un substrat poreux.

Ces matériaux peuvent être associés à des matières actives en matière de catalyse, ou être modifiés pour constituer eux-mêmes des catalyseurs, par exemple par
35 échange d'ions de la zéolithe. Dans ces applications catalytiques, les matériaux composites selon la présente

invention apportent de bien meilleures performances que celles obtenues avec des catalyseurs traditionnels dans la même application, par exemple une réaction de déshydrogénation d'un substrat organique, oxydante ou non.

- 5 Les matériaux selon l'invention peuvent être mis en forme selon toutes formes ou configurations appropriées à leurs applications.

Les applications des matériaux selon l'invention sont diverses et variées, et on citera notamment :

- 10 - la séparation de gaz et liquides complexes ;
- les réacteurs catalytiques avec membranes ;
- les électrodes sélectives à base de zéolithes ;
- les capteurs chimiques, sélectifs en taille et forme ;
- les capteurs d'humidité, d'hydrocarbure ;
15 - les détecteurs de gaz carbonique ;
- etc...

REVENDICATIONS

1) Matériau inorganique composite poreux, comprenant un substrat inorganique de nature poreuse, et une phase solide minérale, à structure cristalline poreuse, du type tamis moléculaire, par exemple une matière zéolithique, liée au substrat sans matrice de liaison intergranulaire, caractérisé en ce que, en combinaison :

- majoritairement, la phase solide minérale poreuse est obtenue par synthèse directement au sein du substrat et remplit de manière continue et homogène son volume interne poreux, avec un taux de remplissage dudit volume suffisant pour que toute perméation d'un fluide au travers dudit matériau composite soit contrôlée ou limitée uniquement par ladite phase solide interne ;
- et le diamètre moyen de pore du substrat de départ est compris entre un diamètre maximum, au-delà duquel la phase solide interne synthétisée n'est plus continue, et un diamètre minimum, en deçà duquel le volume interne poreux du substrat demeure substantiellement vide de toute phase solide interne.

2) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diamètre moyen de pore du substrat de départ est compris entre 5 nm et 10 μm , et notamment entre 0,1 μm et 1 μm .

3) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le substrat est choisi parmi les matériaux suivants, à savoir céramiques, dont silices, alumines et zircons, les verres, les métaux, par exemple le titane, l'aluminium et l'acier, et le carbone fritté.

4) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat inorganique de départ comporte des pores du type macropores ou mésopores.

5) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase solide interne est une matière

zéolithique choisie parmi les zéolithes suivantes, à savoir silicalite, érimonite, mordénite, ZSM, A et Y.

6) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase solide interne est un tamis moléculaire
5 choisi parmi les aluminophosphates (ALPO), les silicoaluminophosphates (SAPO), et les gallophosphates (GAPO), par exemple la clovélite.

7) Structure inorganique composite poreuse, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 10 - une couche inactive, constituée par un support inorganique de nature poreuse, substantiellement vide de toute phase solide minérale poreuse et interne ;
- et au moins une couche active d'un matériau inorganique composite poreux selon l'une quelconque des
15 revendications 1 à 6.

8) Structure selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle comprend deux couches actives ayant des substrats de départ respectivement différents, notamment par leurs diamètres moyens de pores respectifs.

20 9) Structure selon la revendication 7, caractérisée en ce que le diamètre moyen de pore de la couche inactive est supérieur au diamètre maximum du substrat de départ de la couche active, défini selon la revendication 1.

25 10) Structure selon la revendication 7, caractérisée en ce que le diamètre moyen de pore de la couche inactive est inférieur au diamètre minimum du substrat de départ de la couche active, défini selon la revendication 1.

30 11) Structure selon les revendications 7, 9 et 10, caractérisée en ce que la couche active est disposée entre deux couches inactives, à savoir l'une selon la revendication 9 et l'autre selon la revendication 10.

35 12) Procédé d'obtention d'un matériau inorganique composite poreux, à partir d'un substrat inorganique de nature poreuse, selon lequel :

- on prépare un milieu intermédiaire, contenant de manière dispersée et homogène des précurseurs d'un tamis moléculaire ;

5 - selon un processus hydrothermal, on met en contact le milieu intermédiaire avec le substrat, sans matériau de liaison intergranulaire, moyennant quoi une matière cristalline poreuse se trouve déposée, sous la forme d'une phase solide interne liée audit substrat, sans matrice de liaison intergranulaire ;

10 - on lave, sèche et calcine le substrat avec la matière cristalline poreuse ;

caractérisé en ce que le milieu intermédiaire est un liquide homogène, susceptible de pénétrer dans et imprégner le substrat, et comprend des oligomères d'au moins une espèce minérale appartenant à la composition moléculaire du tamis moléculaire à synthétiser.

13) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le milieu intermédiaire basique contient une base organique faible, à titre d'agent structurant de cristallisation, et à l'exclusion de toute base minérale forte.

14) Procédé selon la revendication 13, selon lequel le tamis moléculaire est une matière zéolithique, caractérisé en ce que le rapport molaire entre l'espèce minérale à base de silicium et la base organique est compris entre 0,25 et 4, et préférentiellement entre 1 et 2.

15) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le milieu intermédiaire est soumis à une étape de vieillissement, avant d'être mis au contact du substrat.

1 / 4

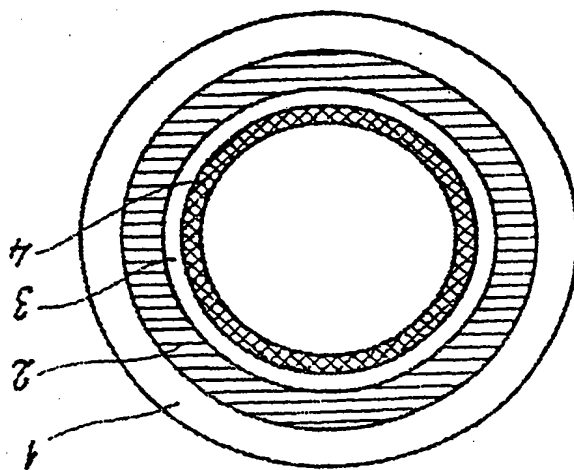
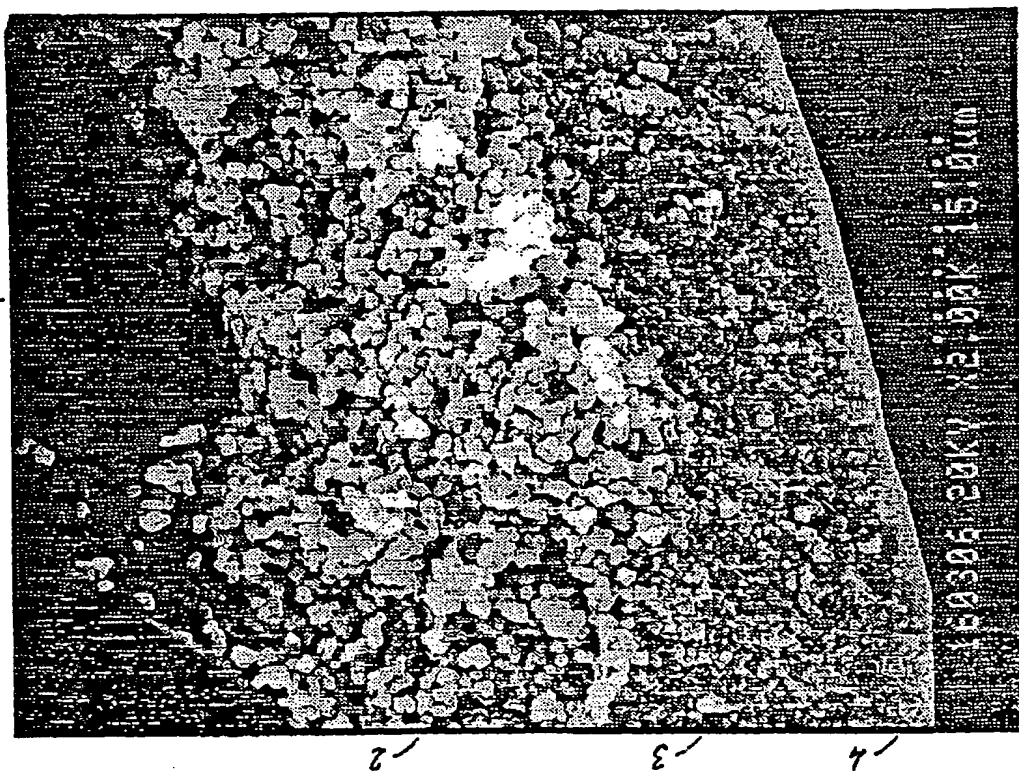
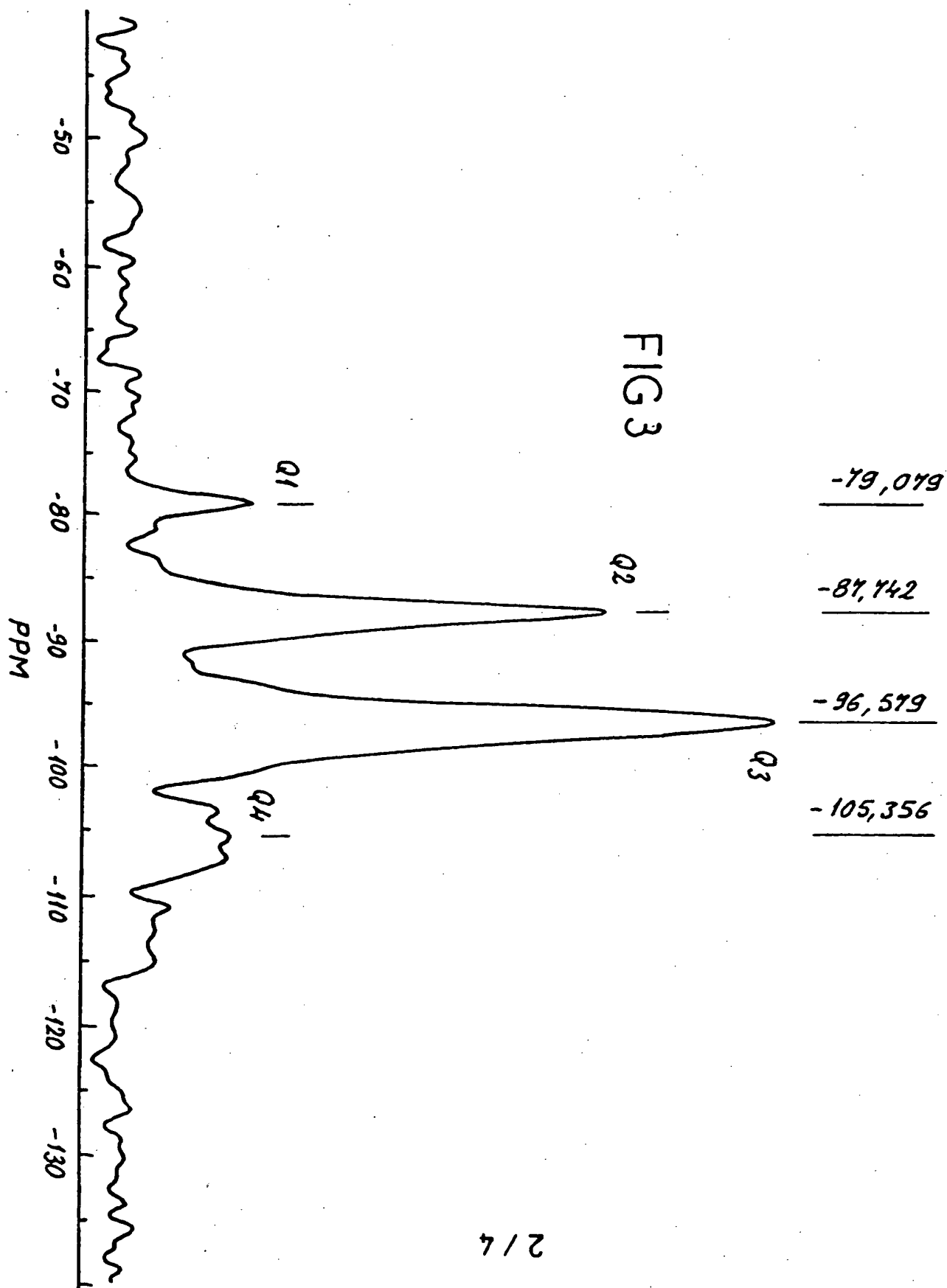


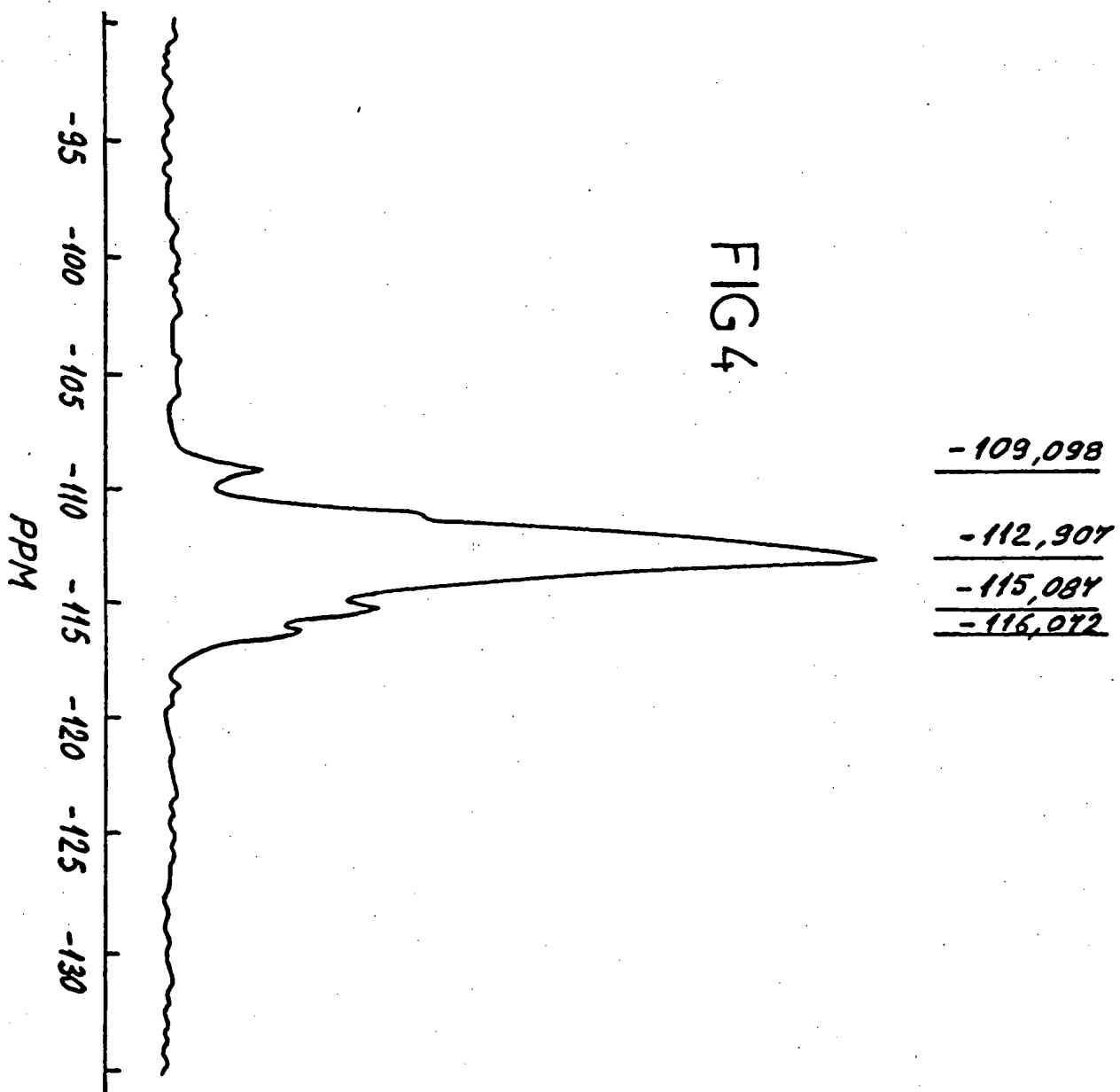
FIG 1

FIG 2



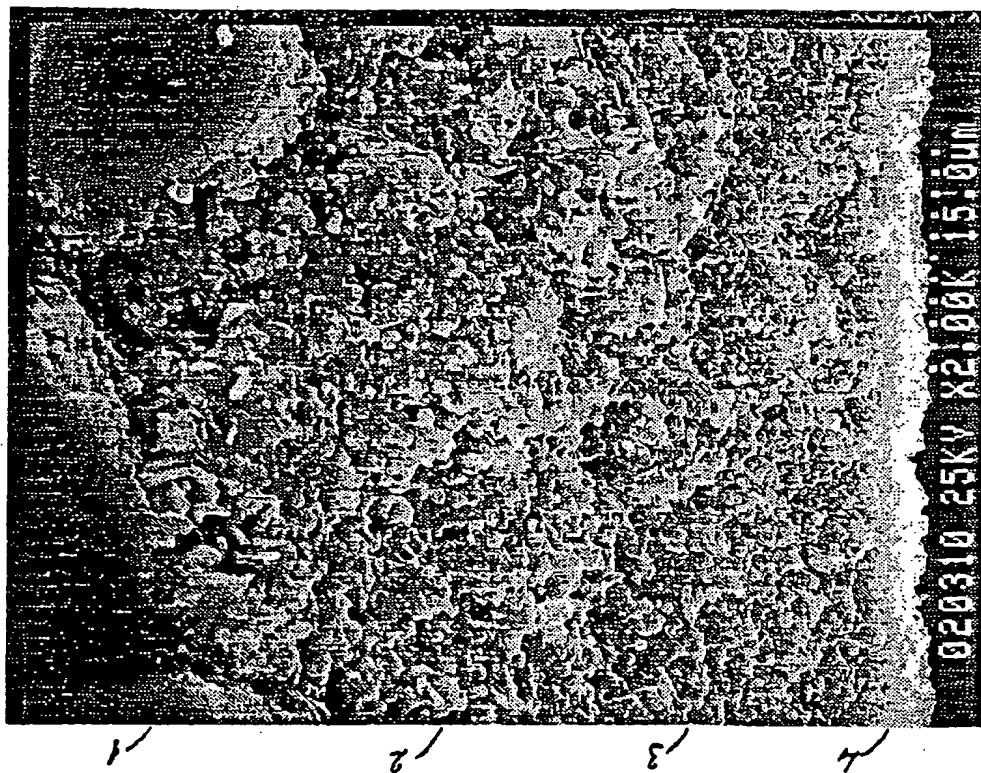
FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)





4 / 4

FIG 5



FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No
PCT/FR 95/00552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|

| | | |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X | EP, A, 0 511 739 (NGK INSULATORS, LTD.) 4 November 1992 see page 2, line 50 - page 3, line 24 see page 3, line 51 - line 57 see page 4, line 22 - page 6, line 3 see claims; table 1 | 1-5, 7, 9, 10, 12 |
| X | WO, A, 93 17781 (WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE) 16 September 1993 see the whole document | 1-5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15 |
| A | | |
| A | WO, A, 93 19840 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY PLC) 14 October 1993 see the whole document | 1, 3-7, 9, 10, 12, 14 |
| ---/----- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 1995

Date of mailing of the international search report

24.08.95

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer
Stevensborg, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/00552

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | US,A,5 019 263 (MOBIL OIL CORP.) 28 May 1991 see the whole document ----- | 1,5,6 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/00552

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|-------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EP-A-0511739 | 04-11-92 | JP-A- 5105420 US-A- 5266542 | 27-04-93 30-11-93 |
| WO-A-9317781 | 16-09-93 | US-A- 5258339 | 02-11-93 |
| WO-A-9319840 | 14-10-93 | AU-B- 3894493 EP-A- 0632743 JP-T- 7505331 | 08-11-93 11-01-95 15-06-95 |
| US-A-5019263 | 28-05-91 | AT-T- 119066 AU-B- 642499 AU-A- 7803791 CA-A- 2043592 DE-D- 69107684 DE-T- 69107684 EP-A- 0460512 JP-A- 4227826 US-A- 5100596 US-A- 5110478 US-A- 5069794 | 15-03-95 21-10-93 12-12-91 06-12-91 06-04-95 29-06-95 11-12-91 17-08-92 31-03-92 05-05-92 03-12-91 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 95/00552

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01D71/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X | EP,A,0 511 739 (NGK INSULATORS, LTD.) 4 Novembre 1992 voir page 2, ligne 50 - page 3, ligne 24 voir page 3, ligne 51 - ligne 57 voir page 4, ligne 22 - page 6, ligne 3 voir revendications; tableau 1 --- | 1-5,7,9, 10,12 |
| X | WO,A,93 17781 (WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE) 16 Septembre 1993 voir le document en entier --- | 1-5,7,9, 10,12,13 |
| A | --- | 14,15 |
| A | WO,A,93 19840 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY PLC) 14 Octobre 1993 voir le document en entier --- | 1,3-7,9, 10,12,14 |
| | -/-- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 Août 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24-08-1995

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stevnsborg, N

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dém: Internationale No
PCT/FR 95/00552

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>US,A,5 019 263 (MOBIL OIL CORP.) 28 Mai 1991 voir le document en entier -----</p> | 1,5,6 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demr Internationale No

PCT/FR 95/00552

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
| EP-A-0511739 | 04-11-92 | JP-A- 5105420 | 27-04-93 |
| | | US-A- 5266542 | 30-11-93 |
| WO-A-9317781 | 16-09-93 | US-A- 5258339 | 02-11-93 |
| WO-A-9319840 | 14-10-93 | AU-B- 3894493 | 08-11-93 |
| | | EP-A- 0632743 | 11-01-95 |
| | | JP-T- 7505331 | 15-06-95 |
| US-A-5019263 | 28-05-91 | AT-T- 119066 | 15-03-95 |
| | | AU-B- 642499 | 21-10-93 |
| | | AU-A- 7803791 | 12-12-91 |
| | | CA-A- 2043592 | 06-12-91 |
| | | DE-D- 69107684 | 06-04-95 |
| | | DE-T- 69107684 | 29-06-95 |
| | | EP-A- 0460512 | 11-12-91 |
| | | JP-A- 4227826 | 17-08-92 |
| | | US-A- 5100596 | 31-03-92 |
| | | US-A- 5110478 | 05-05-92 |
| | | US-A- 5069794 | 03-12-91 |

